

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C04B 35/56, 35/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/03411</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 1994 (17.02.94)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02043</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Juli 1993 (30.07.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 2417/92 31. Juli 1992 (31.07.92) CH</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LONZA A.G. [CH/CH]; CH-3945 Gampel (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KERBER, Albert [DE/DE]; Quellenweg 11a, D-79733 Görwihl (DE). KARA, Mehmet [TR/DE]; Dr. Konrad-Adenauer-Ring 4b, D-79787 Lauchringen (DE). ECKERT, Karl-Ludwig [DE/CH]; Plattenweg 32, CH-8200 Schaffhausen (CH). KÄSER, Peter [CH/CH]; Feldstraße 45, CH-8200 Schaffhausen (CH).</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(74) Anwälte: VON FÜNER, Alexander usw. ; Mariahilfplatz 2 & 3, D-81541 München (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: BY, CZ, JP, KR, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02043</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Juli 1993 (30.07.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 2417/92 31. Juli 1992 (31.07.92) CH</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LONZA A.G. [CH/CH]; CH-3945 Gampel (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KERBER, Albert [DE/DE]; Quellenweg 11a, D-79733 Görwihl (DE). KARA, Mehmet [TR/DE]; Dr. Konrad-Adenauer-Ring 4b, D-79787 Lauchringen (DE). ECKERT, Karl-Ludwig [DE/CH]; Plattenweg 32, CH-8200 Schaffhausen (CH). KÄSER, Peter [CH/CH]; Feldstraße 45, CH-8200 Schaffhausen (CH).</p>	<p>(74) Anwälte: VON FÜNER, Alexander usw. ; Mariahilfplatz 2 & 3, D-81541 München (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: BY, CZ, JP, KR, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02043</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Juli 1993 (30.07.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 2417/92 31. Juli 1992 (31.07.92) CH</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LONZA A.G. [CH/CH]; CH-3945 Gampel (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KERBER, Albert [DE/DE]; Quellenweg 11a, D-79733 Görwihl (DE). KARA, Mehmet [TR/DE]; Dr. Konrad-Adenauer-Ring 4b, D-79787 Lauchringen (DE). ECKERT, Karl-Ludwig [DE/CH]; Plattenweg 32, CH-8200 Schaffhausen (CH). KÄSER, Peter [CH/CH]; Feldstraße 45, CH-8200 Schaffhausen (CH).</p>	<p>(74) Anwälte: VON FÜNER, Alexander usw. ; Mariahilfplatz 2 & 3, D-81541 München (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: BY, CZ, JP, KR, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: REFRACTORY MOULDED ARTICLES MADE OF SILICON CARBIDE WITH MULLITE BONDING, A METHOD OF PRODUCING SUCH ARTICLES, A MOULDING COMPOUND FOR USE AS AN INTERMEDIATE IN THE METHOD, AND THE USE OF SUCH ARTICLES AS KILN FURNITURE</p> <p>(54) Bezeichnung: FEUERFESTE FORMKÖRPER AUS SILICIUMCARBID MIT MULLITBINDUNG, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG, PRESSMASSE ALS ZWISCHENPRODUKT, SOWIE VERWENDUNG ALS BRENNHILFSMITTEL</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Described are refractory moulded articles made from silicon carbide with a binder phase consisting principally of crystalline mullite. The articles have a high resistance to fracture at temperatures up to 1400 °C and very high resistance to thermal shock, and are suitable for use in particular as kiln furniture. The articles are produced from mixtures of silicon carbide and clay or amorphous silicic acid mixed with very finely divided reactive alumina.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es werden feuerfeste Formkörper auf Siliciumcarbidgebasis mit einer überwiegend aus kristallinem Mullit bestehenden Bindephase beschrieben. Die Formkörper weisen hohe Bruchfestigkeiten bei Temperaturen bis 1400 °C und sehr hohe Temperaturwechselbeständigkeiten auf und eignen sich insbesondere als Brennhilfsmittel. Die Formkörper werden aus Siliciumcarbidgegemischen und Ton oder amorpher Kieselsäure im Gemisch mit feinstteilliger reaktiver Tonerde hergestellt.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentralafrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Feuerfeste Formkörper aus Siliciumcarbid mit Mullitbindung,
Verfahren zu ihrer Herstellung, Pressmasse als Zwischen-
produkt, sowie Verwendung als Brennhilfsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue feuerfeste Formkörper auf Siliciumcarbidbasis mit Mullitbindung und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Sie betrifft weiterhin eine Pressmasse auf Siliciumcarbidbasis als Zwischenprodukt im Herstellungsverfahren der Formkörper, sowie die Verwendung der Formkörper als Brennhilfsmittel.

Feuerfeste Formkörper auf Siliciumcarbidbasis sind seit langem bekannt und wegen ihrer hohen Festigkeit, Temperaturbeständigkeit und Wärmeleitfähigkeit unter anderem für Brennhilfsmittel im Gebrauch.

Die in der Praxis erreichbaren Eigenschaften, insbesondere die Biegefestigkeit bei hohen Temperaturen und die Temperaturwechselbeständigkeit, welche die mechanische Belastbarkeit und die Lebensdauer der Brennhilfsmittel bestimmen, hängen dabei sehr stark von den verwendeten Bindemitteln ab. Diese sollen einerseits bei der Herstellung der Brennhilfsmittel oder sonstigen Formkörper keine allzu hohen Temperaturen erfordern, andererseits aber bei der Anwendungstemperatur noch keinen Festigkeitsabfall bewirken. Ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient soll sich von dem des Siliciumcarbids möglichst wenig unterscheiden, damit keine grösseren Spannungen beim Erwärmen und Abkühlen auftreten. Solche thermischen Spannungen führen sonst nach einer gewissen Anzahl von Temperaturzyklen oder beim Überschreiten einer kritischen Aufheiz- oder Abkühlungsgeschwindigkeit zur Zerstörung der Formteile.

Es ist ebenfalls schon seit einiger Zeit bekannt, dass Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$) einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, der dem des Siliciumcarbids sehr nahe kommt, und sich wegen seines hohen Schmelzpunktes ($>1800^\circ\text{C}$) für die Her-

stellung feuerfester Materialien eignet. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diese Eigenschaften des Mullits mit denen des Siliciumcarbids zu kombinieren und feuerfeste Formkörper aus Siliciumcarbid mit Mullitbindung herzustellen. Die an sich naheliegende Lösung, ein Gemisch von Siliciumcarbid und Mullit zu brennen, ist nicht praktikabel, weil hierfür so hohe Brenntemperaturen erforderlich wären, dass sich das Siliciumcarbid merklich zersetzt beziehungsweise oxidiert. Stattdessen wurde zu diesem Zweck Siliciumcarbid mit einem Gemisch von Ton oder Kieselsäure und Tonerde in einer der stöchiometrischen Zusammensetzung von Mullit entsprechenden Verhältnis geformt und gebrannt, um hierbei Mullit zu bilden. Die so erhaltenen Materialien sind unter der Bezeichnung "mullitgebundenes Siliciumcarbid" im Handel. Ihre Eigenschaften, insbesondere die Biegefestigkeit bei hohen Temperaturen, sind jedoch weit schlechter, als man aufgrund der bekannten Eigenschaften von Siliciumcarbid und Mullit erwarten würde. Auch die Temperaturwechselbeständigkeit erreicht nicht die erwarteten Werte, so dass sich das Material nur bedingt für den Einsatz in Schnellbrandöfen eignet. Beispielsweise werden in Ber. Dtsch. Keram. Ges. 69 (1992) S. 111 - 117 derartige Brennhilfsmittel erwähnt, die bei Raumtemperatur Biegefestigkeiten von ca. 20 N/mm², bei 1300°C dagegen nur noch 7 - 8 N/mm² aufweisen.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Materialien ist darin zu sehen, dass zur Herstellung von komplizierten Formen (z. B. Tellerkapseln) relativ grosse Mengen von Bindemittel erforderlich sind, um eine Formgebung durch Pressen zu ermöglichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, feuerfeste Formkörper aus Siliciumcarbid mit Mullitbindung bereitzustellen, die auch bei hohen Temperaturen gute Festigkeiten aufweisen und eine so grosse Temperaturwechselbeständigkeit besitzen, dass sie auch für den Einsatz in Schnellbrandöfen geeignet sind und eine grosse Anzahl von Temperaturzyklen

überstehen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Herstellungsverfahren für diese Formkörper aufzuzeigen, das keine besondere Vorrichtungen oder Verfahrensbedingungen erfordert und mit den in der Feuerfestindustrie vorhandenen Mitteln durchführbar ist. Ebenfalls eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine haltbare und leicht form- und verarbeitbare Siliciumcarbid-Binder-Mischung zur Durchführung des Verfahrens bereitzustellen, mit der sich auch komplizierte Formen mit geringen Bindergehalten fertigen lassen. Erfindungsgemäss werden diese Aufgaben durch die Formkörper nach Patentanspruch 1, das Herstellungsverfahren nach Anspruch 8 und die Pressmasse nach Anspruch 13 gelöst.

Es wurde gefunden, dass die bisher bekannten feuerfesten Materialien auf Siliciumcarbidbasis mit "Mullitbindung" in Wirklichkeit eine Bindephase enthalten, die zwar ungefähr die chemische Zusammensetzung von Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$) aufweist, tatsächlich jedoch nur wenig oder gar keinen Mullit enthält. Die angebliche Mullitbindung besteht vielmehr im wesentlichen aus einer glasartigen Masse, die bei hohen Temperaturen (ca. $1300 - 1400^\circ\text{C}$) allmählich erweicht und so einen Festigkeitsabfall hervorruft. Auch der thermische Ausdehnungskoeffizient entspricht nicht dem des Mullits, was die mangelhafte Temperaturwechselbeständigkeit hervorruft.

Es wurde weiterhin gefunden, dass eine wirkliche Mullitbindung, also eine Bindung, die nicht nur die chemische Zusammensetzung des Mullits aufweist, sondern auch röntgenographisch nachweisbar in der Hauptsache aus kristallinem Mullit besteht, durch Einsatz eines geeigneten Ausgangsmaterials erreicht werden kann. Erfindungsgemäss wird als Aluminiumoxid-Komponente für die Mullitbildung eine feinstteilige reaktive Tonerde oder ein Vorläufer einer solchen Tonerde eingesetzt. Feinstteilige reaktive Tonerde ist beispielsweise von der Firma Martinswerk GmbH, Bergheim/Erft unter der Typenbezeichnung Martoxid^R CS-400/M im Handel. Sie weist eine Teilchengrösse (d_{50} -Wert) von beispielsweise $\leq 0,7 \mu\text{m}$ auf, ist

weitgehend agglomeratfrei und besteht im wesentlichen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Als Vorläufer einer feinstteiligen reaktiven Tonerde können grundsätzlich alle Aluminiumoxide oder -hydroxide eingesetzt werden, die unter den Verfahrensbedingungen bei der Herstellung der erfindungsgemässen Formkörper in eine solche Tonerde übergehen. Als SiO_2 -Komponente für die Bildung der Mullitverbindung wird vorzugsweise Ton eingesetzt, es ist jedoch auch möglich, reines SiO_2 , beispielsweise in Form amorpher Kieselsäure, zu verwenden.

Die erfindungsgemässen Formkörper enthalten neben dem Siliciumcarbid-Grundmaterial und geringen Mengen an Cristobalit in der Hauptsache, also zu mehr als 50 Gew.%, röntgenographisch nachweisbaren Mullit. Der Mullitanteil innerhalb der Bindephase beträgt vorzugsweise wenigstens 70 Gew%. Der Mullit liegt in Form rundlicher Partikel und/oder prismatischer Kristalle vor. Anscheinend bilden sich die rundlichen Partikel direkt durch eine Festkörperreaktion, während bei der Entstehung der prismatischen Kristalle eine Flüssigphase beteiligt ist.

Die erfindungsgemässen Formkörper weisen bei Raumtemperatur Biegebruchfestigkeiten von wenigstens 20 N/mm^2 , vorzugsweise wenigstens 25 N/mm^2 auf, typische Werte liegen um 30 N/mm^2 . Bei 1400°C beträgt die Biegebruchfestigkeit noch wenigstens 15 N/mm^2 , vorzugsweise wenigstens 20 N/mm^2 , typische Werte liegen über 25 N/mm^2 .

Der Siliciumcarbidgehalt der erfindungsgemässen Formkörper liegt vorzugsweise bei 80 Gew% und höher, besonders bevorzugt bei 90 Gew% und höher.

Erfindungsgemäss werden die feuerfesten Formkörper durch intensives Mischen einer Siliciumcarbid-Kornmischung mit Ton oder Kieselsäure und der reaktiven feinstteiligen Tonerde beziehungsweise deren Vorläufer, sowie gegebenenfalls einem temporären Binder, Formgeben durch Pressen und anschliessen-

des Brennen hergestellt.

Als Siliciumcarbid-Kornmischung wird vorteilhaft ein in der Feuerfesttechnik übliches Gemisch von zwei oder mehreren Kornfraktionen verschiedener Korngrössen, also beispielsweise Grob-, Mittel- und Feinkorn eingesetzt. Die optimale Zusammensetzung hängt hierbei von der Art und Grösse des herzustellenden Formkörpers ab und ist dem Fachmann bekannt beziehungsweise kann durch Versuche ermittelt werden.

Als Ton wird vorteilhaft ein eisenarmer (weissbrennender) Ton auf Kaolinitbasis eingesetzt, beispielsweise der Ton FT-A der Firma Fuchs-Ton.

Es ist auch möglich, als SiO_2 -haltige Komponente anstelle von Ton reines SiO_2 in Form von amorpher Kieselsäure zu verwenden. Dies bringt jedoch keine weiteren Vorteile, man muss vielmehr darauf achten, dass sich die amorphe Kieselsäure beim Brennvorgang nicht in Cristobalit umwandelt, welcher die Mullitbildung behindert und die Eigenschaften der feuerfesten Formkörper verschlechtert.

Als reaktive feinstteilige Tonerde beziehungsweise deren Vorläufer wird vorzugsweise ein weitgehend agglomeratfreies α -Aluminiumoxid mit einer Teilchengrösse (bestimmt d_{50} -Wert der Massenverteilungskurve, gemessen mit einem Laserbeugungs-Teilchenanalysator wie z. B. Microtrac^R SPA) von weniger als $5\ \mu\text{m}$ eingesetzt, besonders bevorzugt sind Teilchengrössen $\leq 1\ \mu\text{m}$.

Die SiO_2 -haltige Komponente, also der Ton oder die amorphe Kieselsäure, und die reaktive feinstteilige Tonerde werden zweckmässig in einem solchen Mengenverhältnis eingesetzt, dass sich insgesamt, also unter Berücksichtigung des im Ton enthaltenen Al_2O_3 , ein molares Verhältnis Al_2O_3 : SiO_2 von 1,2 bis 1,8 ergibt. Vorzugsweise ist das molare Verhältnis Al_2O_3 : $\text{SiO}_2 \approx 1,5$, entspricht also der Stöchiometrie von Mullit.

Die Siliciumcarbid-Kornmischung wird auf an sich bekannte Weise mit der vorzugsweise vorgemischten Mullitvorläufer-Mischung gründlich gemischt, wobei vorteilhaft ein zusätzlicher temporärer Binder zugesetzt wird. Als temporäre Binder eignen sich die üblicherweise in der Keramik eingesetzten makromolekularen Stoffe, beispielsweise Polyvinylalkohol. Die so erhaltene Pressmasse, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, wird dann auf übliche Weise geformt und der nach Formgebung vorhandene Grünkörper gebrannt. Ein zusätzlicher Vorteil der erfindungsgemässen Pressmassen ist darin zu sehen, dass bereits bei relativ niedrigen Drücken von 50 - 100 MPa Grünkörper von zufriedenstellender Dichte und Festigkeit erhalten werden können. Die Brenntemperatur beträgt zweckmässig 1350 bis 1500°C, vorzugsweise 1400 bis 1450°C. Bei diesem Brennvorgang zersetzt und verflüchtigt sich der temporäre Binder und die Mullitvorläufer-Mischung reagiert unter Bildung von kristallinem Mullit.

Beschreibung der Abbildungen

Abbildung 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Bruchfläche der erfindungsgemässen Formkörper nach Beispiel 2. (Vergrösserung ca. 50 x). Es ist deutlich zu erkennen, dass der Bruch überwiegend glatt durch die Bindephase und das SiC-Korn hindurch läuft. Dies bedeutet, dass die Mullitbindung eine hohe Festigkeit aufweist.

Abbildung 2 zeigt in gleicher Vergrösserung eine Bruchfläche eines handelsüblichen Materials mit 94 Gew. % SiC und silikatischer Bindung. Die schlechtere Qualität der Bindung ist bereits an der sehr unebenen Bruchfläche zu erkennen. Der Bruch verläuft überwiegend um die SiC-Körner herum, das heisst die SiC-Körner bleiben intakt und die Bindung bricht teils in sich, teils löst sie sich von der Kornoberfläche ab. Nur an wenigen Stellen ist die Bindung so fest, dass der Bruch durch ein SiC-Korn hindurchgeht.

Abbildung 3 zeigt ein Röntgenbeugungsdiagramm einer Probe aus einem erfindungsgemäßen Formkörper. Die Beugungslinien von kristallinem Mullit sind deutlich zu erkennen, während keine Linien der reaktiven Tonerde ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) aus dem Ausgangsmaterial vorhanden sind.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper und Pressmassen, ohne den Gegenstand der Erfindung auf die angegebenen Ausführungsformen zu beschränken.

Beispiel 1

Herstellung einer Pressmasse für Platten.

Es wurde ein Gemisch nach folgender Rezeptur hergestellt:

Siliciumcarbid	1	-	3	mm	143 kg	} (92 Gew.%)
Siliciumcarbid	0,5	-	1	mm	61 kg	
Siliciumcarbid	0,2	-	0,5	mm	70 kg	
Siliciumcarbid	0	-	0,2	mm	53 kg	
Siliciumcarbid	0	-	0,06	mm	41 kg	
Mullitvorläufer					32 kg	(8 Gew.%)
Binderlösung					14 kg	

Die Mullitvorläufer-Mischung bestand aus 43 Gew.% Ton FT-A (ca. 66% SiO_2 , 28% Al_2O_3) der Firma Fuchs-Ton und 57 Gew.% Tonerde CS-400/M der Firma Martinswerk GmbH.

Als Binderlösung wurde eine 10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol 22000 der Firma Fluka eingesetzt.

Die beiden groben Siliciumcarbid-Fraktionen wurden in einem Eirich-Mischer vorgelegt und mit der Binderlösung benetzt. Anschliessend wurden die restlichen Siliciumcarbid-Fraktionen

und die Mullitvorläufer-Mischung untergemischt und die ganze Masse gründlich homogenisiert (ca. 5 min). Die so erhaltene Masse war pressfertig.

Beispiel 2

Herstellung feuerfester Platten.

Aus der Pressmasse von Beispiel 1 wurden bei 50 MPa Pressdruck Platten von 16 mm Stärke gepresst. Diese wiesen eine Gründichte von $2,50 \text{ g/cm}^3$ auf.

Die Platten wurden in einem gasbefeuernten Kammerofen 5 h bei 1420°C gebrannt.

Anschliessend wurden aus den Platten Stäbe der Dimension $148 \times 25 \times 16 \text{ mm}$, gesägt und deren Biegebruchfestigkeit (3-Punkt-Biegeversuch) bestimmt.

Die Biegebruchfestigkeit betrug bei Raumtemperatur im Mittel $32,6 \text{ N/mm}^2$, bei 1400°C im Mittel $28,0 \text{ N/mm}^2$.

Beispiele 3 - 4

Es wurde verfahren wie im Beispiel 2 beschrieben, jedoch wurde ein Pressdruck von 75 MPa beziehungsweise 100 MPa angewandt. Die erhaltenen Gründichten waren $2,55 \text{ g/cm}^3$ beziehungsweise $2,60 \text{ g/cm}^3$, die Biegebruchfestigkeiten bei Raumtemperatur $32,7 \text{ N/mm}^2$ beziehungsweise $35,4 \text{ N/mm}^2$.

Beispiel 5

Aus der Pressmasse von Beispiel 1 wurden Brennkapseln von 275 mm Durchmesser gepresst und einem zyklischen Temperaturwechselversuch mit 1400°C Maximaltemperatur unterzogen. Nach 300

Zyklen waren die Kapseln immer noch intakt, während Brennkapseln nach dem Stand der Technik spätestens nach 120 Zyklen durch Deformation oder Rissbildung unbrauchbar wurden.

Beispiel 6

Herstellung einer Pressmasse für Brennkapseln.

Es wurde analog zu Beispiel 1 eine Masse aus 88 Gew.% Siliciumcarbid (Kornmischung 0 - 2 mm) und 12 Gew.% Mullitvorläufer-Mischung hergestellt.

Analog zu Beispiel 2 wurden daraus Prüfkörper für die Bestimmung der Biegebruchfestigkeit hergestellt.

Die Gründichte nach Pressung bei 50 MPa betrug $2,5 \text{ g/cm}^3$, die Biegebruchfestigkeit bei Raumtemperatur $35,9 \text{ N/mm}^2$ und bei 1400°C $31,6 \text{ N/mm}^2$.

Patentansprüche

1. Feuerfester Formkörper auf Siliciumcarbidbasis mit silikatischer Bindung, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindung zu mehr als 50 Gew.% aus kristallinem Mullit besteht.
2. Feuerfeste Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindung zu wenigstens 70 Gew.% aus kristallinem Mullit besteht.
3. Feuerfeste Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Biegefestigkeit bei Raumtemperatur wenigstens 20 N/mm² und bei 1400°C wenigstens 15 N/mm² beträgt.
4. Feuerfeste Formkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Biegefestigkeit bei Raumtemperatur wenigstens 25 N/mm² und bei 1400°C wenigstens 20 N/mm² beträgt.
5. Feuerfeste Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Siliciumcarbidgehalt wenigstens 80 Gew.% beträgt.
6. Feuerfeste Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Siliciumcarbidgehalt wenigstens 90 Gew.% beträgt.
7. Verwendung der feuerfesten Formkörper nach Ansprüchen 1 bis 6 als Brennhilfsmittel bei Temperaturen bis 1700°C.
8. Verfahren zur Herstellung feuerfester Formkörper auf Siliciumcarbidbasis mit silikatischer Bindung durch Mischen von Siliciumcarbidkörnungen mit einem SiO₂- und Al₂O₃-

haltigen Bindergemisch, sowie gegebenenfalls einem temporären Binder, Pressen zu einem Grünkörper und Brennen des Grünkörpers, dadurch gekennzeichnet, dass als SiO_2 - und Al_2O_3 -haltiges Bindergemisch ein Gemisch aus Ton oder amorpher Kieselsäure und einer feinstteiligen reaktiven Tonerde im molaren Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ von 1,2 bis 1,8 eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als SiO_2 - und Al_2O_3 -haltiges Bindergemisch ein Gemisch aus Ton und einer feinstteiligen reaktiven Tonerde mit einer Teilchengrösse im d_{50} -Wert von $\leq 1 \mu\text{m}$ eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass als temporärer Binder Polyvinylalkohol eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Grünkörper bei 1350 bis 1500°C gebrannt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Grünkörper bei 1400 bis 1450°C gebrannt wird.
13. Pressmasse zur Herstellung feuerfester Formkörper auf Siliciumcarbidbasis, bestehend aus Siliciumcarbid-Korngemisch, einem Mullitvorläufer in Form eines Gemischs aus Ton oder amorpher Kieselsäure und feinstteiliger reaktiver Tonerde oder einem Vorläufer feinstteiliger reaktiver Tonerde in molaren Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ von 1,2 bis 1,8 sowie gegebenenfalls einem temporären Binder.
14. Pressmasse nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Mullitvorläufer ein Gemisch von Ton und feinstteiliger reaktiver Tonerde mit einer Teilchengrösse im

d_{50} -Wert von $\leq 1 \mu\text{m}$ enthält.

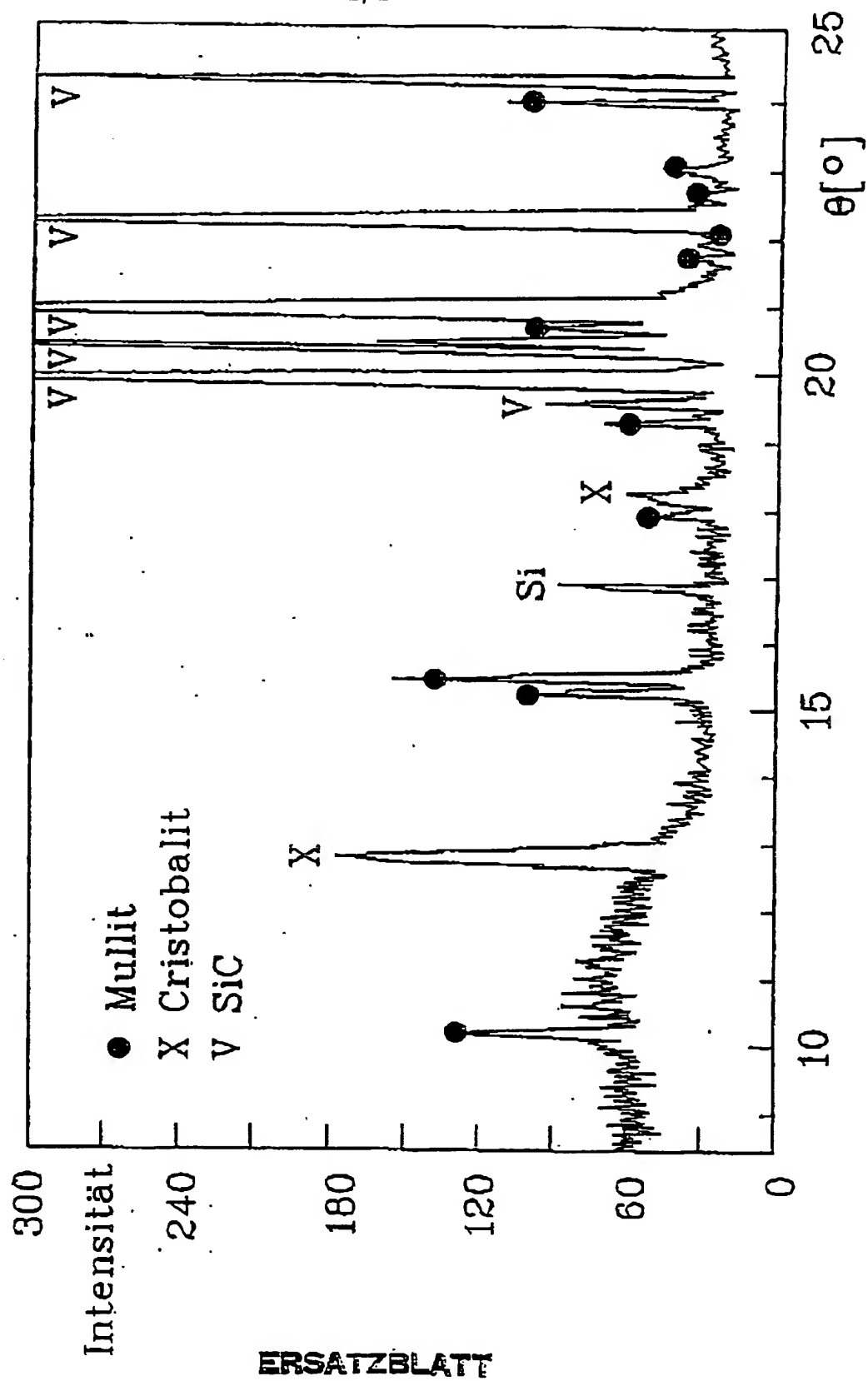
15. Verwendung der Pressmasse nach Ansprüchen 13 und 14 zur Herstellung von Brennhilfsmitteln.



ERSATZBLATT

2/2

Abbildung 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/02043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. 5 C04B35/56; C04B35/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. 5 C04B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,1 471 216 (HARBISON-WALKER REFRACORIES COMPANY) 28 November 1968 see page 4, paragraph 1; claims 1,3,7,9,13,17; table VII	1-3,8, 11,13
X	DD,A,299 465 (INSTITUT DER FEUERFEST-INDUSTRIE, MEISSEN) 23 April 1992 see abstract; claim 1; example 1	8,13,15
X	DD,A,294 701 (ENERGIEWERKE SCHWARZE PUMPE AG) 10 October 1991 see claim 1	8,13
		-/--
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 October 1993 (07.10.93)		Date of mailing of the international search report 20 October 1993 (20.10.93)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/02043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	DD,A,301 604 (METALLURGIEFENBAU GMBH MEISSEN) 15 April 1993 see abstract; claim 1 see page 2 -----	1-3,5,7, 8,11-13, 15

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9302043
SA 77748

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 07/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-1471216	28-11-68	None	
DD-A-299465		None	
DD-A-294701		None	
DD-A-301604		None	

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/52

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02043

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (Bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ¹⁰ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation mit der IPC Int.Kl. 5 C04B35/56; C04B35/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierte Mindestprüfung ⁷		
Internationale Klassifikationssymbole Int.Kl. 5	Nationale Klassifikationssymbole C04B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfungsfeld gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	DE,A,1 471 216 (HARBISON-WALKER REFRACATORIES COMPANY) 28. November 1968 siehe Seite 4, Absatz 1; Ansprüche 1,3,7,9,13,17; Tabelle VII	1-3,8,11,13
X	DD,A,299 465 (INSTITUT DER FEUERFEST-INDUSTRIE, MEISSEN) 23. April 1992 siehe Zusammenfassung; Anspruch 1; Beispiel 1	8,13,15
X	DD,A,294 701 (ENERGIEWERKE SCHWARZE PUMPE AG) 10. Oktober 1991 siehe Anspruch 1	8,13
-/-		
¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: ¹¹ "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam angesehen ist ¹² "B" Literar. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldetermin veröffentlicht worden ist ¹³ "C" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei zu erweisen, oder durch die der Veröffentlicher eine andere im Recherchenbericht genannte Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben) ¹⁴ "D" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Besprechung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ¹⁵ "E" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldetermin, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist ¹⁶ "F" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldetermin oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist ¹⁷ "G" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als nur auf zufälliger Tätigkeit beruhend betrachtet werden ¹⁸ "H" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf zufälliger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ¹⁹ "I" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHREIBUNG		
Datum des Abschließens der internationalen Recherche 07. OKTOBER 1993		Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts 20. 10. 93
Internationale Recherchenbehörde EUROPÄISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten HAUCK H.N.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Bez. Anspruch Nr.
X,P	DD,A,301 604 (METALLURGIEOFENBAU GMBH MEISSEN) 15. April 1993 siehe Zusammenfassung; Anspruch 1 siehe Seite 2 -----	1-3,5,7, 8,11-13, 15

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9302043
SA 77748

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07/10/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-1471216	28-11-68	Keine	
DD-A-299465		Keine	
DD-A-294701		Keine	
DD-A-301604		Keine	

EPO FORM P001

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Absatzblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82